



PATENT
3811-0125P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Bon Won KOO et al Conf.:
Appl. No.: 10/657,191 Group:
Filed: September 9, 2003 Examiner: UNASSIGNED
For: ORGANIC GATE INSULATING FILM AND
ORGANIC THIN FILM TRANSISTOR USING THE
SAME

L E T T E R

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

December 9, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

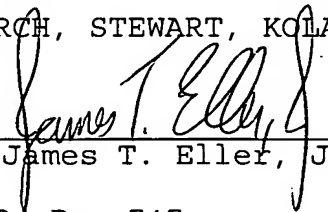
<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
KOREA	10-2002-0059061	September 28, 2002

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 
James T. Eller, Jr., #39,538

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

JTE/mlr
3811-0125P

Attachment(s)

10/657,191
Bon Won KOO et al
Filed: Sept. 9, 2003
ORGANIC GATE INSULATING
FILM AND ORGANIC THIN...
Birch, Stewart, Kolasch & Birch LLP
(703) 205-8000



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0059061
Application Number

출원 년 월 일 : 2002년 09월 28일
Date of Application SEP 28, 2002

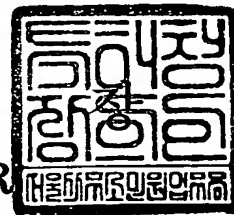
출원인 : 삼성전자주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2003 년 08 월 21 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.09.28
【발명의 명칭】	유기 게이트 절연막 및 이를 이용한 유기박막 트랜지스터
【발명의 영문명칭】	Organic Gate Insulating Film And Organic Thin Film Transistor Using The Same
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	김학제
【대리인코드】	9-1998-000041-0
【포괄위임등록번호】	2000-033491-4
【대리인】	
【성명】	문혜정
【대리인코드】	9-1998-000192-1
【포괄위임등록번호】	2000-033492-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	구본원
【성명의 영문표기】	K00,Bon Won
【주민등록번호】	670206-1109115
【우편번호】	442-706
【주소】	경기도 수원시 팔달구 망포동 동수원엘지빌리지 106동 903호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	송인성
【성명의 영문표기】	SONG, In Sung
【주민등록번호】	661007-1024617
【우편번호】	306-776

【주소】	대전광역시 대덕구 송촌동444번지 선비마을아파트 204동 1503호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	기인서
【성명의 영문표기】	KEE, In Seo
【주민등록번호】	650401-1004916
【우편번호】	463-781
【주소】	경기도 성남시 분당구 수내동 푸른마을 쌍용아파트 508-801
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최환재
【성명의 영문표기】	CHOI, Hwan Jae
【주민등록번호】	660707-1067411
【우편번호】	305-728
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 104-1402
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정은정
【성명의 영문표기】	JEONG, Eun Jeong
【주민등록번호】	700609-2345810
【우편번호】	305-728
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 462-5 세종아파트 111-607
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	강인남
【성명의 영문표기】	KANG, In Nam
【주민등록번호】	691014-1108734
【우편번호】	305-728
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 101-607
【국적】	KR

2: 게이트 전극

3: 유기 게이트 절연막(도 1), 또는 SiO₂ 게이트 절연막(도 2)

4: 소스 전극

5: 드레인전극

6: 유기활성막

7: 자기 조립체

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<29> 본 발명은 유기 게이트 절연막 및 이를 이용한 유기박막 트랜지스터에 관한 것으로, 보다 상세하게는 트랜지스터의 전기적 성능을 향상시킬 수 있는 유기 게이트 절연막 및 이를 이용한 유기박막 트랜지스터에 관한 것이다.

<30> 통상적으로, 유기 반도체는 반도체 특성을 나타내는 공액성 유기 고분자인 폴리아세틸렌이 개발된 후, 합성 방법의 다양함, 섬유나 필름 형태로 성형이 용이함, 유연성, 전도성, 저렴한 생산비과 같은 유기물의 특성 때문에 새로운 전기전자재료로서 기능성 전자소자 및 광소자 등 광범위한 분야에서 활발한 연구가 이루어지고 있다.

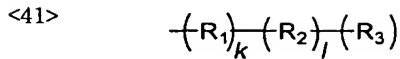
<31> 이러한 전도성 고분자를 이용한 소자 중에서, 유기물을 활성막으로 사용하는 유기박막 트랜지스터(Organic Thin Film Transistor: OTFT)에 관한 연구는 1980년 이후부터 시작되었으며, 근래에는 전 세계에서 많은 연구가 진행 중에 있다. 상기 OTFT는 Si-TFT

와 구조적으로 거의 같은 형태로서 반도체 영역에 Si 대신에 유기물을 사용한다는 차이점이 있다. 이러한 유기박막 트랜지스터는 기존의 Si 박막을 형성하기 위한 플라즈마를 이용한 화학증착(CVD)을 대신하여 상압의 프린팅 공정으로 박막형성이 가능하며, 더 나아가서는 플라스틱 기판을 이용한 연속공정(Roll to Roll)이 가능하고 저가의 트랜지스터를 구현할 수 있는 장점이 있다.

<32> 현재 유기박막 트랜지스터는 능동형 디스플레이의 구동소자, 스마트 카드(smart card)와 인벤토리 태그(inventory tag)용 플라스틱 칩에 그 활용이 예상되고 있다. 이러한 유기박막 트랜지스터는 전계 이동도, 점멸비, 문턱전압 등으로 성능을 평가하고 있으며, α -Si TFT의 성능에 접근하고 있다. 또한 상기 유기박막 트랜지스터의 성능은 유기활성막의 결정도, 기판과 유기활성막 계면의 전하 특성, 소스/드레인 전극과 유기활성막 계면의 캐리어 주입능력 등에 의해서도 좌우된다. 이러한 특성을 개선하기 위하여 여러 가지 방법이 시도되고 있다. 특히 문턱 전압을 줄이기 위하여 유전율이 큰 유전체, 예를 들어, $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (BST)를 대표로 하여, Ta_2O_5 , Y_2O_3 , TiO_2 와 같은 강유전성의 절연 물질과 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT), $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, BaMgF_4 , $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_9$, $\text{Ba}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (BZT), BaTiO_3 , SrTiO_3 등의 무기 절연물질을 사용하고 있다(미국특허 제5,946,551호). 유기박막 트랜지스터의 경우 게이트 절연막으로서 실리콘 산화막을 비롯한 상기의 무기 절연물질을 사용하고 있으나 이러한 무기산화재료의 경우 기존 실리콘과 비교시 공정의 장점이 없다.

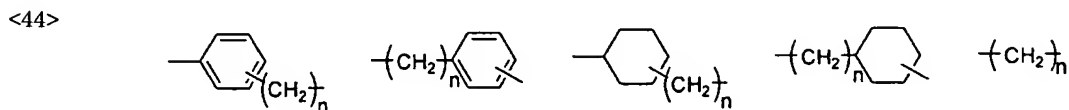
<33> 한편 유기 절연막으로는 폴리이미드, 벤조사이클로부텐(benzocyclobutene), 포토아크릴(photoacryl) 등이 사용되고 있으나 무기 절연막을 대체 할 정도로 소자 특성을 나타내지 못하고 있는 실정이다(미국특허 제6,232,157호). 따라서 유기박막 트랜지스터를

<40> [화학식 2]



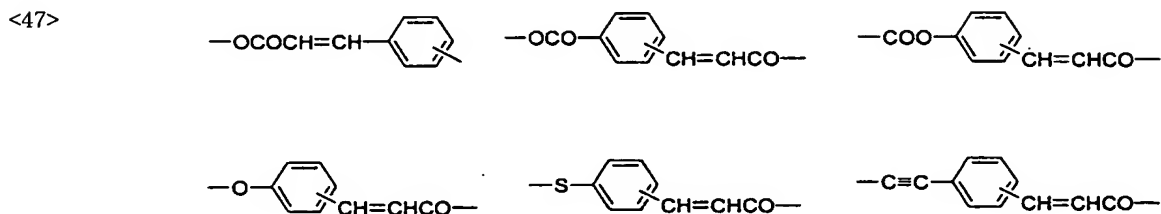
<42> 상기 식에서 R_1 은 하기 화학식 3으로 표시되는 작용기로 이루어진 군으로부터 선택되고, R_2 는 하기 화학식 4 및 5으로 표시되는 작용기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 적어도 하나의 R_2 는 하기 화학식 4로 표시되는 작용기로 이루어진 군에서 선택된 광배향기이고, R_3 는 수소원자이거나 또는 하기 화학식 6으로 표시되는 작용기로 이루어진 군으로부터 선택되며, k 는 0에서 3의 정수이고, l 은 1에서 5의 정수이며, 상기 R_1 , R_2 가 복수개인 경우 각각의 R_1 , R_2 는 서로 다를 수 있다.

<43> [화학식 3]



<45> 상기 식에서 n 은 0에서 10 사이의 정수이다

<46> [화학식 4]



<48> [화학식 5]

구현하기 위해서는 유기활성막 물질 뿐만 아니라, 소자특성이 우수하면서도 프린팅공정이 가능한 유기절연 물질의 개발이 필요하다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

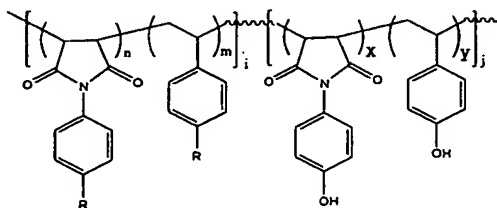
<34> 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 유기박막 트랜지스터의 제조에 있어서 유기활성막이 형성되는데 유리한 조건을 제공하여 소자특성을 향상시킬 수 있는 유기 게이트 절연막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

<35> 본 발명의 다른 목적은 상기 유기 게이트 절연막을 사용하여 형성된 유기박막 트랜지스터를 제공하는 것이다.

<36> 즉, 본 발명의 하나의 측면은 하기 화학식 1로 표시되는 유기절연 고분자로 이루어지는 유기 게이트 절연막에 관한 것이다.

<37> [화학식 1]

<38>



<39> 상기 식에서 R은 하기 화학식 2으로 표시되며, m과 n의 합은 1이고, m은 0.3 내지 0.7 사이의 실수, n은 0.3 내지 0.7 사이의 실수이며, x와 y의 합은 1이고, x는 0.3 내지 0.7 사이의 실수, y는 0.3 내지 0.7 사이의 실수이며, i와 j의 합은 1이고, i는 0 내지 1 사이의 실수, j는 0 내지 1 사이의 실수이다.

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대
리인 김학

제 (인) 대리인

문혜정 (인)

【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원

【가산출원료】 21 면 21,000 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 0 항 0 원

【합계】 50,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 유기 게이트 절연막 및 이를 이용한 유기박막 트랜지스터에 관한 것으로, 보다 상세하게는 유기절연 고분자에 광배향기를 도입하여 유기활성막의 배향을 증가시켜 이동도를 향상시키면서, 유기활성막의 그레인 크기를 증가시켜 소자의 특성을 향상시킬 수 있는 유기 게이트 절연막 및 이를 이용한 유기박막 트랜지스터에 관한 것이다.

【대표도】

도 1

【색인어】

유기 게이트 절연막, 펜타센, 전도성 고분자, 유기박막 트랜지스터

【명세서】**【발명의 명칭】**

유기 게이트 절연막 및 이를 이용한 유기박막 트랜지스터 {Organic Gate Insulating Film And Organic Thin Film Transistor Using The Same}

【도면의 간단한 설명】

- 도 1은 실시예 1 내지 5에 의해 제조되는 소자의 구조를 나타낸 단면도,
도 2는 비교실시예 1 내지 3에 의해 제조되는 소자의 구조를 나타내는 단면도,
도 3은 실시예 1에 의해 유기절연막(S1) 위에 증착된 펜타센 박막의 XRD 그래프,
도 4는 실시예 1에 의해 유기절연막(S1) 위에 증착된 펜타센 박막의 AFM(Atomic Force Microscope) 이미지,
도 5는 실시예 1에 의한 유기박막 트랜지스터를 사용하여 측정된 전류전달특성곡선,
도 6은 실시예 2에 의해 유기절연막(S2) 위에 증착된 펜타센 박막의 XRD 그래프,
도 7은 실시예 2에 의해 유기절연막(S2) 위에 증착된 펜타센 박막의 AFM 이미지,
도 8은 실시예 2에 의한 유기박막 트랜지스터를 사용하여 측정된 전류전달특성곡선,
도 9는 실시예 3에 의해 유기절연막(S3) 위에 증착된 펜타센 박막의 XRD 그래프,
도 10은 실시예 3에 의해 유기절연막(S3) 위에 증착된 펜타센 박막의 AFM 이미지,

도 11은 실시예 3에 의한 유기박막 트랜지스터를 사용하여 측정된 전류전달특성곡선,

도 12는 실시예 4에 의해 유기절연막(S4) 위에 증착된 펜타센 박막의 XRD 그래프,

도 13은 실시예 4에 의해 유기절연막(S4) 위에 증착된 펜타센 박막의 AFM 이미지,

도 14는 실시예 4에 의한 유기박막 트랜지스터를 사용하여 측정된 전류전달특성곡선,

도 15는 실시예 5에 의한 유기박막 트랜지스터를 사용하여 측정된 전류전달특성곡선,

도 16은 비교실시예 1에 의해 SiO₂ 위에 증착된 펜타센 박막의 AFM 이미지,

도 17은 비교실시예 1에 의한 유기박막 트랜지스터를 사용하여 측정된 전류전달특성곡선,

도 18은 비교실시예 2에 의해 OTS를 처리한 SiO₂ 위에 증착된 펜타센 박막의 AFM 이미지,

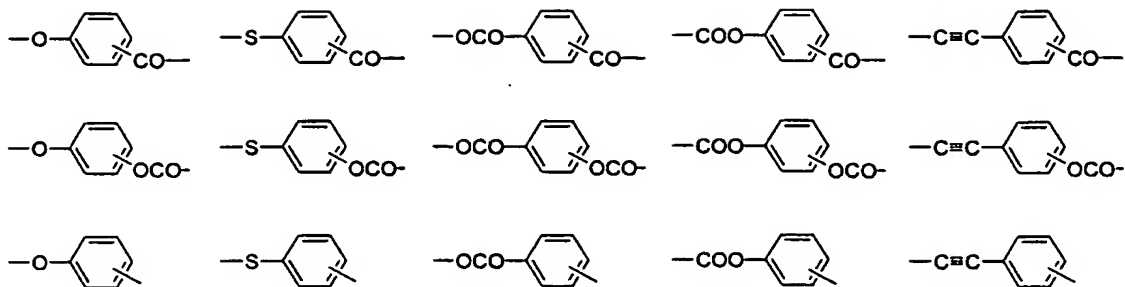
도 19는 비교실시예 2에 의한 유기박막 트랜지스터를 사용하여 측정된 전류전달특성곡선, 및

도 20은 비교실시예 3에 의한 유기박막 트랜지스터를 사용하여 측정된 전류전달특성곡선이다.

<도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

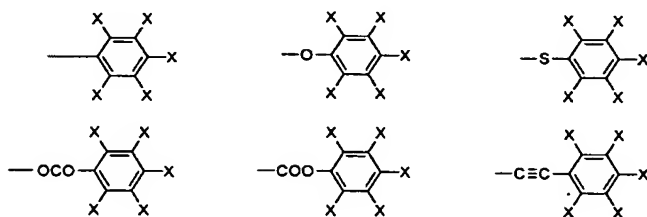
1: 기판

<49>



<50> [화학식 6]

<51>



<52> 상기 식에서 X는 수소원자, 탄소수 1~13의 알킬기 또는 탄소수 6~20의 방향족기 (aromatic group), 또는 이종원자가 방향족 링에 포함된 탄소수 4~14의 헤테로방향족기 (heteroaromatic group)이다.

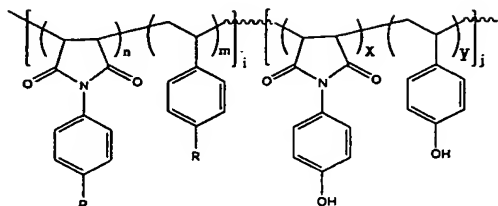
<53> 본 발명의 다른 측면은 기판 위에 게이트 전극, 게이트 절연막, 유기활성막, 소스/드레인 전극 및 보호막 혹은 게이트 전극, 게이트 절연막, 소스/드레인 전극, 유기활성막 및 보호막이 차례로 적층되어 형성된 유기박막 트랜지스터에 있어서, 상기 게이트 절연막이 상기 유기절연 고분자로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기박막 트랜지스터에 관한 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<54> 이하에서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

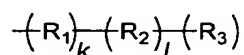
<55> 본 발명의 유기 게이트 절연막은 하기 화학식 1로 표시되는 유기절연 고분자로 이루어진다.

<56> 【화학식 1】



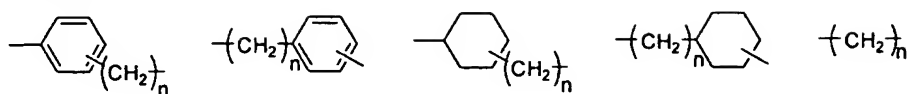
<57> 상기 식에서 R은 하기 화학식 2으로 표시되며, m과 n의 합은 1이고, m은 0.3 내지 0.7 사이의 실수, n은 0.3 내지 0.7 사이의 실수이며, x와 y의 합은 1이고, x는 0.3 내지 0.7 사이의 실수, y는 0.3 내지 0.7 사이의 실수이며, i와 j의 합은 1이고, i는 0 내지 1 사이의 실수, j는 0 내지 1 사이의 실수이다.

<58> 【화학식 2】



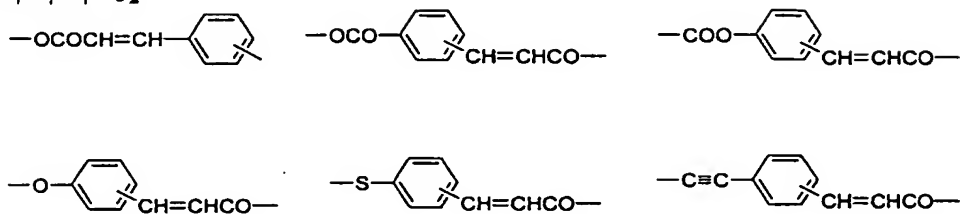
<59> 상기 식에서 R₁은 하기 화학식 3으로 표시되는 작용기로 이루어진 군으로부터 선택되고, R₂는 하기 화학식 4 및 5으로 표시되는 작용기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 적어도 하나의 R₂는 하기 화학식 4로 표시되는 작용기로 이루어진 군에서 선택된 광배향기이고, R₃는 수소원자이거나 또는 하기 화학식 6으로 표시되는 작용기로 이루어진 군으로부터 선택되며, k는 0에서 3의 정수이고, l은 1에서 5의 정수이며, 상기 R₁, R₂가 복수개인 경우 각각의 R₁, R₂는 서로 다를 수 있다.

<60> 【화학식 3】

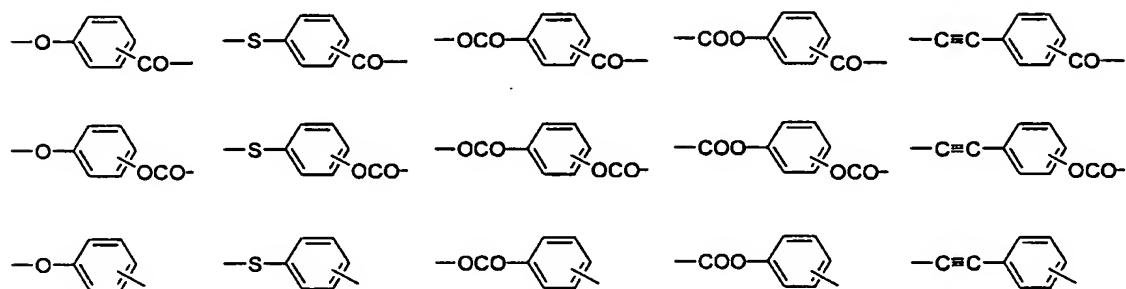


<61> 상기 식에서 n은 0에서 10 이의 정수이다.

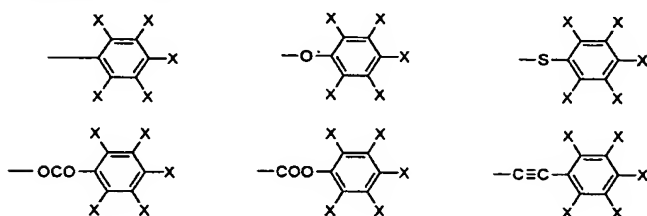
<62> 【화학식 4】



<63> 【화학식 5】



<64> 【화학식 6】



<65> 상기 식에서 X는 수소원자, 탄소수 1~13의 알킬기 또는 탄소수 6~20 방향족기 (aromatic group), 또는 이종원자가 방향족 링에 포함된 탄소수 4~14의 헤테로방향족기 (heteroaromatic group)이다.

- <66> 본 발명에서는 게이트 절연막으로 사용되는 유기절연 고분자에 광배향기를 도입하여 유기활성막의 배향을 증가시켜 이동도를 크게 향상시킴을 특징으로 한다. 또한 유기활성막 형성에 유리한 조건을 제공함으로써 무기 절연막을 대신하여 소자 제작시 유기활성막의 그레인 크기를 증가시킬 수 있다.
- <67> 이러한 유기절연 고분자의 효과는 유기활성막과 절연막사이의 계면 특성을 향상시킴으로써 얻어지는 것으로 예측된다. 계면특성을 파악하기 위하여 유기절연 고분자막과 유기활성막을 형성하여 표면 에너지를 하기 식에 따라서 측정하였다.
- <68>
$$\Gamma_s = \Gamma_s^{LW} + \Gamma_s^{AB}$$
- <69> 상기 식에서 Γ_s 는 전체표면에너지이고, Γ_s^{LW} 는 분산항(dispersion part)의 표면에너지이며, Γ_s^{AB} 는 폴라항(polar part)의 표면에너지이다.
- <70> 본 발명에 의한 유기절연 고분자의 표면에너지는 35~50mN/m 사이의 범위 이내이며, 이로부터 판단할 때 표면에너지가 유기활성막이 형성될 때 결정화 정도에 영향을 주어 그레인 크기(grain size)를 좌우하는 것으로 사료된다.
- <71> 상기 화학식 1에서 m, n, x 및 y의 수치를 상기와 같이 한정 한 것은 박막의 상태 및 효과가 제시된 수치범위 내에서 그 특성이 우수하게 나타나기 때문이며 수치범위 외에서도 박막이 형성될 수는 있으나 박막의 상태가 불량하여 특성의 저하를 야기시킨다.
- <72> 본 발명의 유기박막 트랜지스터 소자는 상기 유기절연 고분자를 절연막으로 형성하여 이루어진다. 이러한 트랜지스터 소자는 통상적으로 알려진 기판/게이트 전극/게이트 절연막/유기활성막/소스-드레인 전극 또는 기판/게이트 전극/게이트 절연막/소스-드레인

전극/유기활성막 등의 구조로 형성될 수 있으나 이에 한정되지 않고 다른 구조로 적용되는 것도 가능하다.

<73> 상기 유기활성막으로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로서 펜타센(pentacene), 구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리아세틸렌 (polyacetylene), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리페닐렌비닐렌(polyphenylene vinylene) 또는 이들의 유도체를 들 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

<74> 상기 게이트 전극으로는 통상적으로 사용되는 금속이 사용될 수 있으며, 구체적인 예로서 금(Au), 은(Ag), 니켈(Ni), 인듐틴산화물(indium tin oxide: ITO), 알루미늄(Al), 크롬(Cr) 등을 들 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

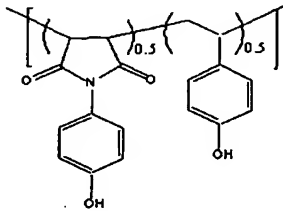
<75> 상기 소스 및 드레인 전극으로는 통상적으로 사용되는 금속이 사용될 수 있으며, 구체적인 예로서 금(Au), 은(Ag), 니켈(Ni), 인듐틴산화물(indium tin oxide: ITO), 크롬(Cr) 등을 들 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

<76> 이하에서 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하기 위한 것은 아니다.

<77> 실시예 1 : 유기절연 고분자(S1)을 게이트절연막으로 사용하고 펜타센을 활성막으로 하는 유기박막 트랜지스터 제조

<78> 하기 화학식 7로 표시되는 유기절연 고분자(S1)을 이용하여 도 1과 같은 구조의 유기박막 트랜지스터를 제작하였다.

<79> 【화학식 7】



<80> 먼저 세정된 실리콘기판에 CVD(Chemical Vapor Deposition)법으로 실리콘 산화막을 3000 Å 두께로 증착하였다. 그 다음 진공증착법으로 Al을 이용하여 2000 Å 두께의 게이트 전극을 형성 하였다. 그 위에 유기절연 고분자(S1)를 NMP에 10 중량%로 녹여 스핀 코팅법으로 1000rpm에서 7000 Å 두께로 코팅한 후 질소 분위기 100℃에서 1시간 베이킹하였다. 다음으로 펜타센을 OMBD(Organic molecular beam deposition)법으로 진공도 2×10^{-6} torr, 기판온도 80℃, 증착비 0.3 Å/sec의 조건으로 700 Å 두께로 증착하였다. 소스-드레인 전극은 금(Au)를 사용하고 채널길이 100 μm, 채널폭 2mm인 새도우 마스크를 이용하여 진공증착법으로 형성하였으며 도 1에 나타난 탑컨택(top contact) 방식의 유기박막 트랜지스터를 제작하였다.

<81> 상기에서 유기절연 고분자(S1) 위에 형성된 펜타센 박막의 XRD 그래프는 도 3에, AFM 이미지는 도 4에 나타내고, 제작된 유기박막 트랜지스터의 전류전달곡선은 도 5에 나타내었다.

<82> * XRD 그래프 : KRUSS社, APD 1700를 사용하여 측정

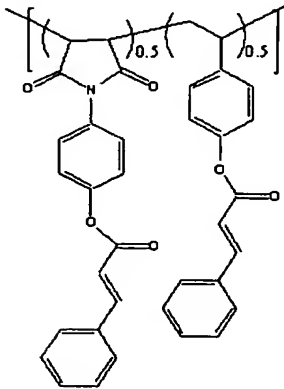
<83> * AFM 이미지 : PSIA社, AutoProbe CP Research를 사용하여 측정

<84> * 전류전달곡선 : Hewlett Packard社, Semiconductor parameter analyzer HP4155A
를 사용하여 측정

<85> 실시예 2 : 유기절연고분자(S2)를 게이트 절연막으로 사용하고 펜타센을 활성막으로 하는 유기박막 트랜지스터 제조

<86> 하기 화학식 8로 표시되는 유기절연 고분자(S2)을 이용하여 도 1과 같은 구조의 유기박막 트랜지스터를 제작하였다.

<87> 【화학식 8】



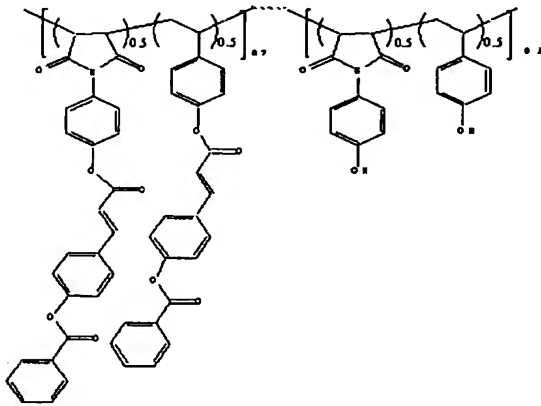
<88> 유기절연 고분자(S2)를 사이클로헥사논에 5중량%로 녹여 스핀 코팅법을 이용하여 2000rpm에서 2163Å 두께로 코팅한 후 질소 분위기 100℃에서 1시간 베이킹한 다음 350nm, 1000mJ의 UV로 광배향을 실시한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

<89> 상기에서 유기절연 고분자(S2) 위에 형성된 펜타센 박막의 XRD 그래프는 도 6에, AFM 이미지는 도 7에 나타내고, 제작된 유기박막 트랜지스터의 전류전달곡선은 도 8에 나타내었다.

<90> 실시예 3 : 유기절연 고분자(S3)를 게이트 절연막으로 사용하고 펜타센을 활성막으로 하는 유기박막 트랜지스터 제조

<91> 하기 화학식 9로 표시되는 유기절연 고분자(S3)을 이용하여 도 1과 같은 구조의 유기박막 트랜지스터를 제작하였다.

<92> 【화학식 9】



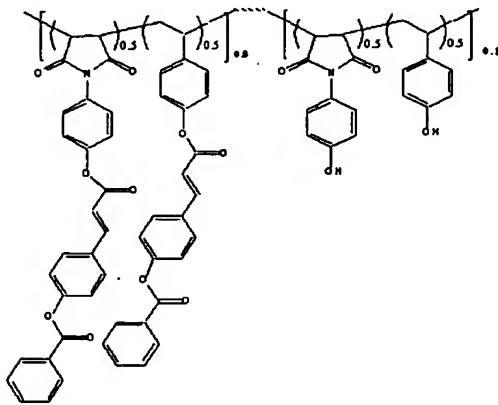
<93> 유기절연 고분자(S3)를 사이클로헥사논에 5중량%로 녹여 스핀 코팅법을 이용하여 1000rpm에서 3084Å 두께로 코팅한 후 질소 분위기 100℃에서 1시간 베이킹한 다음 실시예 2와 같은 방법으로 광배향을 실시하였다. 그 외의 제조조건은 실시예 1과 동일하게 하였다.

<94> 상기에서 유기절연 고분자(S3) 위에 형성된 펜타센 박막의 XRD 그래프는 도 9에, AFM 이미지는 도 10에 나타내고, 제작된 유기박막 트랜지스터의 전류전달곡선은 도 11에 나타내었다.

<95> 실시예 4 : 유기절연 고분자(S4)를 게이트 절연막으로 사용하고 펜타센을 활성막으로 하는 유기박막 트랜지스터 제조

<96> 하기 화학식 10으로 표시되는 유기절연 고분자(S4)를 이용하여 도 1과 같은 구조의 유기박막 트랜지스터를 제작하였다.

<97> 【화학식 10】



<98> 유기절연 고분자(S4)를 사이클로헥사논에 5중량%로 녹여 스핀 코팅법을 이용하여 1000rpm에서 2900 Å 두께로 코팅한 후 질소 분위기 100℃에서 1시간 베이킹 한 다음 실시예 2와 같은 방법으로 광배향을 실시하였다. 그 외의 제조조건은 실시예 1과 동일하게 하였다.

<99> 상기에서 유기절연 고분자(S4) 위에 형성된 펜타센 박막의 XRD 그래프는 도 12에, AFM 이미지는 도 13에 나타내고, 제작된 유기박막 트랜지스터의 전류전달곡선은 도 14에 나타내었다.

<100> 실시예 5 : 유기절연 고분자(S1)을 게이트 절연막으로 사용하고 전도성고분자 P3HT를 활성막으로 하는 유기박막 트랜지스터 제조

- <101> 펜타센 대신에 전도성고분자를 사용하여 활성막을 형성하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 사용된 전도성고분자 P3HT(Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl))는 알드리치사(Aldrich사)에서 구입 후 정제하여 사용하였으며 클로로포름에 1 중량% 농도로 녹여 2000rpm에서 2160Å 두께로 코팅한 다음 질소 분위기 100℃에서 1시간동안 베이킹하여 게이트 절연막을 형성하였다.
- <102> 상기에서 제작된 유기박막 트랜지스터의 전류전달곡선은 도 15에 나타내었다.
- <103> 각 실시예에서, 제조된 펜타센 박막의 측정된 XRD 피크의 값들을 보고된 자료와 비교하여 볼 때 펜타센 박막이 성공적으로 형성되었음을 알 수 있으며(Journal of Non-Crystalline Solids 299-302, 2002, pp.1042-1046), 유기 절연막 위에 증착된 유기 활성막의 그레인 크기는 약 2~3 μm 정도의 범위에서 형성되었다. 이것은 무기 박막 위에 자기 조립체 물질인 OTS(Octadecyltrichlorosilane)를 처리하여 형성한 그레인의 크기 1 μm 보다(Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41 (2002) pp. 2730-2734) 2~3배 향상된 크기이다.
- <104> 비교실시예 1 : SiO_2 를 게이트 절연막으로 사용하고 펜타센을 활성막으로 하는 유기박막 트랜지스터 제조
- <105> 본 비교실시예에서는 도 2에 나타난 구조와 같은 버텀컨택(bottom contact) 방식의 유기박막 트랜지스터를 제작하였다(OTS막은 생략). 반도체공정에서 현재 사용되고 있는 습식 화학 세정 방법인 RCA 세정법으로 Si 웨이퍼 표면을 처리하였다. 상기 기판은 고

준위 도핑된 p+-Si 이며 도핑된 Si를 게이트로 사용하였다. 상기 기판 위에 열산화공정 방법으로 992 Å의 SiO₂를 성장시켰으며, 이를 다시 RCA 방법으로 세척하였다. 세척 후 100℃에서 15분간 탈수 베이킹 하였다. 도핑된 실리콘 기판을 게이트로 사용하기 위해 SiO₂를 다음과 같은 방법으로 부분적으로 에칭 하였다. 먼저 헥사메틸디실라잔 (Hexamethyldisilazane)을 Spin-coater(RAURELL, WS-400-6NPP)를 이용하여 3000 rpm, 10초의 조건으로 초벌도포 한 후, 포토 레지스트(Positive PR Az 1512)를 2000 rpm, 15초의 조건으로 도포하고, 100℃로 15분간 소프트 베이킹을 진행시켰다. 부분에칭을 위해 Mask aligner(Karlsuss, MJB 3)를 사용하여 부분에칭 윈도우 형성용 광학 마스크를 통하여 40초 동안 노광을 실시한 후 현상액(AZ 300 MIF Developer, Clariant)를 사용하여 현상하였다. 현상 후 흐르는 탈이온수로 현상액을 제거하고 N₂ 가스로 수분을 제거한 다음 100℃ 온도로 15분 동안 하드 베이킹을 실시하였다. SiO₂의 식각율(etching rate)을 조절하기 위해 NH₄F를 섞어 만든 BHF(buffered HF)를 사용하며, 본 비교제조예 에서는 50% HF에 DI water와 NH₄F를 1:3:3으로 희석시켜 산화막을 식각하고 게이트를 형성하였다.

<106> 다시 포토레지스트를 사용하여 도포하고 베이킹 후 소스-드레인 패턴을 lift-off 공정을 이용하여 형성하였다. 소스-드레인 전극으로는 열증착이 용이하며 일함수가 5.1 eV로 큰 Au를 사용하였다.

<107> 소스, 드레인이 형성된 소자는 최종적으로 채널길이 10 μm, 채널폭 2mm인 새도우 마스크를 사용하여 펜타센을 OMBD법으로 진공도 2×10^{-6} torr, 기판온도 80℃, 증착비 0.3 Å/sec의 조건으로 700Å 두께로 증착하였다. 제작한 유기박막 트랜지스터는 도 2에 나타난 역코플래너형으로 게이트 전극이 소스와 드레인의 반대편에 위치하고 그 위에

펜타센이 증착된 형태이다. 펜타센(Aldrich, 99.8%) 분말은 구입 후 정제하지 않고 사용하였다.

<108> 상기에서 형성된 펜타센 박막의 AFM 이미지는 도 16에 나타내고, 제작된 유기박막 트랜지스터의 전류전달곡선은 도 17에 나타낸다.

<109> 비교실시예 2 : OTS로 표면 처리한 SiO_2 를 게이트 절연막으로 사용하고 펜타센을 활성막으로 하는 유기박막 트랜지스터 제조

<110> 소스와 드레인 전극이 형성된 기판을 클로로포름에 0.1M 농도로 희석시킨 OTS 용액에 24시간 담구는 자기정렬방법으로 SiO_2 산화막에 OTS막을 형성하는 것을 제외하고는 상기 비교실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

<111> 상기에서 형성된 펜타센 박막의 AFM 이미지는 도 18에 나타내고, 제작된 소자의 전류전달곡선은 도 19에 나타내었다.

<112> 비교실시예 3 : OTS로 표면처리한 SiO_2 를 게이트절연막으로 사용하고 전도성고분자 P3HT를 활성막으로 하는 유기박막 트랜지스터 제조

<113> 유기활성막으로 펜타센을 대신하여 전도성 고분자 P3HT를 사용하는 것을 제외하고는 상기 비교실시예 2과 동일하게 실시하였다. 알드리치에서 구입후 정제된 P3HT를 클로로포름에 1 중량% 농도로 녹인 후 2000rpm에서 2169Å 두께로 코팅한 다음 질소 분위기, 100℃에서 베이킹하여 유기활성막을 형성하였다.

<114> 상기에서 제작된 유기박막 트랜지스터의 전류전달곡선은 도 20에 나타낸다.

<115> [물성측정방법]

<116> 1) 게이트 절연막의 표면에너지 측정

<117> 유기절연 고분자(S1~S4) 박막, SiO₂ 박막, OTS 처리된 SiO₂ 박막이 형성된 시편을 이용하여 표면에너지를 측정하였다. KRUSS社의 Drop shape Analysis System, DSA 10 MK2를 사용하여 다음과 같은 방법으로 측정하였다.

<118> 스테이지(stage)의 온도를 25℃로 맞춘 후 측정될 시편을 올려 놓았다. 3개의 시린지에 탈이온수, 디요도메탄 및 폼아마이드를 각각 주입하고, 3개의 시린지 중 하나를 시편의 수직방향으로 세워 설치한 다음, 모니터에 시린지 바늘 끝과 시편이 보이도록 현미경의 거리와 초점을 맞추고 스테이지를 좌우로 조절하였다. 시린지 나사를 돌려 액체 방울을 한 방울 떨어뜨린 다음, 10초 경과 후 기준선(baseline)을 맞추고 접촉각도를 측정하고, 나머지 2가지의 액체에 대해서도 동일한 방법으로 측정하였다. 3가지 액체를 이용하여 측정한 접촉 각도를 분석 프로그램(Drop shape analysis(DSA), ver.1.70.0.81, KRUSS)을 이용하여 표면에너지를 계산하였다. 상기와 같은 방법으로 측정된 표면에너지를 표 1에 나타내었다.

<119> 2) 유기박막 트랜지스터의 전기적 특성 평가

<120> 실시예 1 내지 5 및 비교실시예 1 내지 3에서 제조된 소자를 사용하여 전하이동도를 측정하였다. Hewlett Packard社의 Semiconductor parameter analyzer(HP4155A)를 이용하여 측정된 전류전달특성곡선으로부터 하기의 포화영역(saturation region)의 전류식을 이용하여 계산하였다.

<121>

$$I_{SD} = \frac{WC_0}{2L} \mu (V_G - V_T)^2$$

<122> 상기의 식을 $(I_{SD})^{1/2}$ 의 V_G 관계 그래프로 바꾸면 그 기울기로부터 하기식과 같이 전하이동도를 구한다.

<123>

$$\sqrt{I_{SD}} = \sqrt{\frac{\mu C_0 W}{2L}} (V_G - V_T)$$

<124>

$$slope = \sqrt{\frac{\mu C_0 W}{2L}}$$

<125>

$$\mu_{FET} = (Slope)^2 \Delta \frac{2L}{C_0 W}$$

<126> * I_{SD} : 소스-드레인 전류, μ_{FET} : 전하이동도, C_0 : 산화막 정전용량, W : 채널 폭, L : 채널길이, V_G : 게이트 전압, V_T : 문턱전압

<127> 3) 그레인 크기 측정

<128> 그레인 크기는 유기 절연막 위에 증착된 펜타센 박막의 AFM 이미지에 나와 있는 스케일을 참조하여 평균하여 구하였다.

<129>

【표 1】

	게이트 절연막	활성막	절연막 표면에너지 (mN/m)	이동도 (cm ² /Vs)	그레인 크기
실시예 1	S1	펜타센	46.1	1.80	~2.5
실시예 2	S2	펜타센	38.3	0.33	~2.5
실시예 3	S3	펜타센	38.6	0.22	~2
실시예 4	S4	펜타센	38.3	0.43	~2
비교실시예 1	SiO ₂	펜타센	57.0	0.01	>1
비교실시예 2	SiO ₂ (OTS)	펜타센	37.1	0.3	~1
실시예 5	S1	P3HT	46.1	0.6	-
비교실시예 3	SiO ₂ (OTS)	P3HT	37.1	0.01	-

<130> 상기 표 1에서 보면 본 발명의 유기절연 고분자를 사용한 경우 활성막물질에 관계 없이 이동도의 큰 향상을 볼 수 있으며, 특히 유기절연막의 표면에너지에 의해 영향을 받는 것을 볼 수 있다.

【발명의 효과】

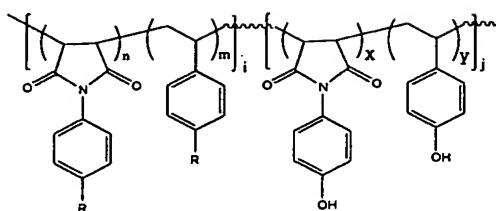
<131> 본 발명의 유기 게이트 절연막을 이용하여 제작한 유기박막 트랜지스터는 유기 절연막 위에 형성되는 유기활성막의 그레인 크기가 기존의 무기 절연막 위에 형성된 유기 활성막과 비교하여 크게 향상되고, 전하이동도 역시 크게 향상된다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

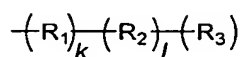
하기 화학식 1로 표시되는 유기절연 고분자로 이루어진 유기 게이트 절연막.

[화학식 1]



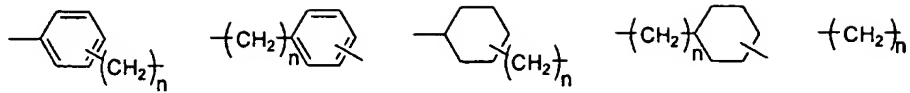
상기 식에서 R은 하기 화학식 2으로 표시되며, m과 n의 합은 1이고, m은 0.3 내지 0.7 사이의 실수, n은 0.3 내지 0.7 사이의 실수이며, x와 y의 합은 1이고, x는 0.3 내지 0.7 사이의 실수, y는 0.3 내지 0.7 사이의 실수이며, i와 j의 합은 1이고, i는 0 내지 1 사이의 실수, j는 0 내지 1 사이의 실수이다.

[화학식 2]



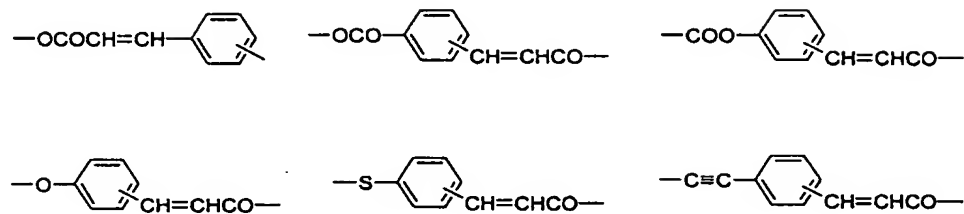
상기 식에서 R₁은 하기 화학식 3으로 표시되는 작용기로 이루어진 군으로부터 선택되고, R₂는 하기 화학식 4 및 5으로 표시되는 작용기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 적어도 하나의 R₂는 하기 화학식 4로 표시되는 작용기로 이루어진 군에서 선택된 광배향기이고, R₃는 수소원자이거나 또는 하기 화학식 6으로 표시되는 작용기로 이루어진 군으로부터 선택되며, k는 0에서 3의 정수이고, l은 1에서 5의 정수이며, 상기 R₁, R₂가 복수개인 경우 각각의 R₁, R₂는 서로 다를 수 있다.

[화학식 3]

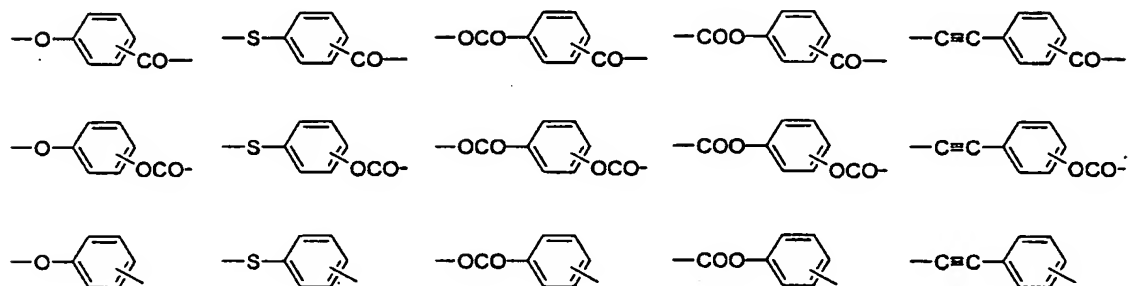


상기 식에서 n은 0에서 10 사이의 정수이다

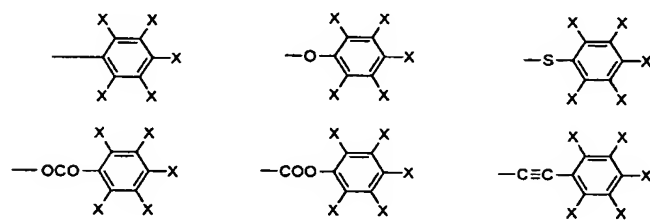
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]

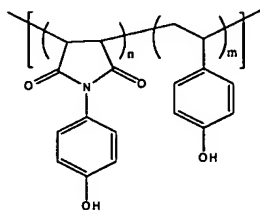


상기 식에서 X는 수소원자, 탄소수 1~13의 알킬기 또는 탄소수 6~20 방향족기 (aromatic group), 또는 이종원자가 방향족 링에 포함된 탄소수 4~14의 헤테로방향족기 (heteroaromatic group)이다.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 유기절연 고분자가 하기 화학식 11로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 게이트 절연막.

[화학식 11]



상기 식에서 m과 n의 합은 1이고, m은 0.3 내지 0.7 사이의 실수, n은 0.3 내지 0.7 사이의 실수이다.

【청구항 3】

기판 위에 게이트 전극, 게이트 절연막, 유기활성막, 소스/드레인 전극 및 보호막 혹은 게이트 전극, 게이트 절연막, 소스/드레인 전극, 유기활성막 및 보호막이 차례로 적층되어 형성된 유기박막 트랜지스터에 있어서, 상기 게이트 절연막이 상기 청구범위 제1항의 것임을 특징으로 하는 유기박막 트랜지스터.

【청구항 4】

제 3항에 있어서, 상기 유기절연 고분자가 프린팅, 스핀코팅 또는 딥핑(dipping)을 통하여 박막으로 형성되는 것을 특징으로 하는 유기박막 트랜지스터.

【청구항 5】

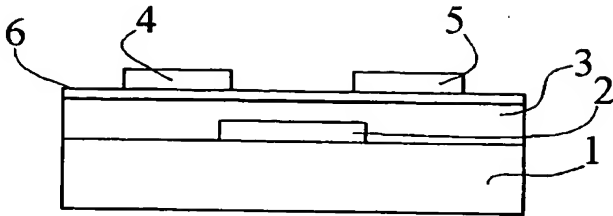
제 3항에 있어서, 상기 유기활성막이 펜타센(pentacene), 구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리페닐렌비닐렌(polyphenylene vinylene) 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 물질로 형성되는 것을 특징으로 하는 유기박막 트랜지스터.

【청구항 6】

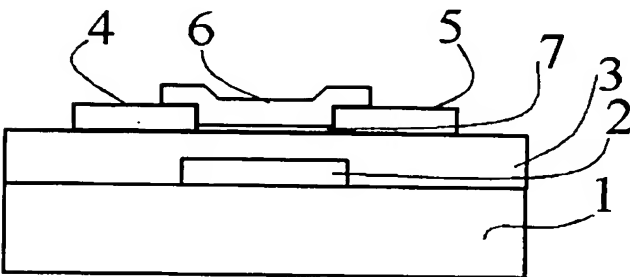
제 3항에 있어서, 게이트 전극이 금(Au), 은(Ag), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 인듐틴산화물(indium tin oxide: ITO) 및 크롬(Cr)으로 이루어진 군에서 선택된 물질로 형성되고, 소스 전극 및 드레인 전극이 각각 금(Au), 은(Ag), 니켈(Ni), 인듐틴산화물(indium tin oxide, ITO) 및 크롬(Cr)으로 이루어진 군에서 선택된 물질로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기박막 트랜지스터.

【도면】

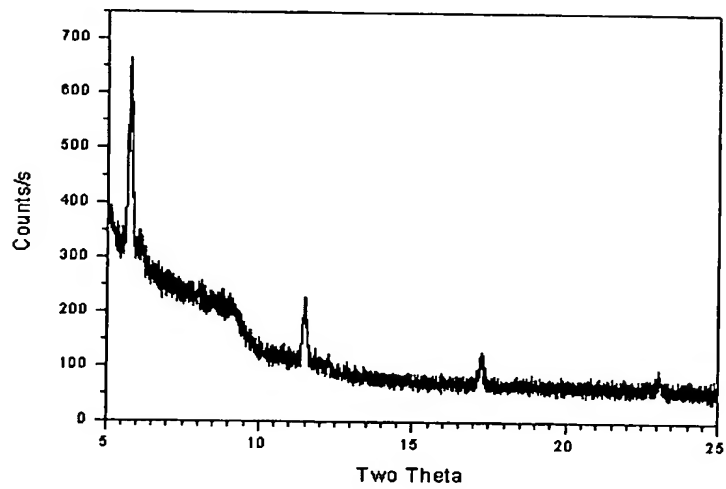
【도 1】



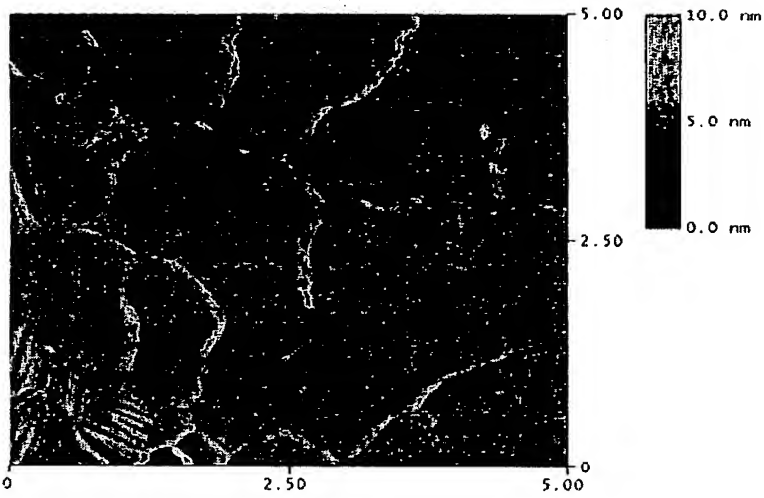
【도 2】



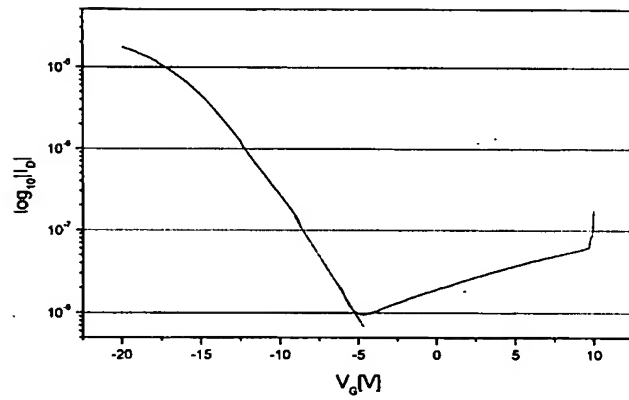
【도 3】



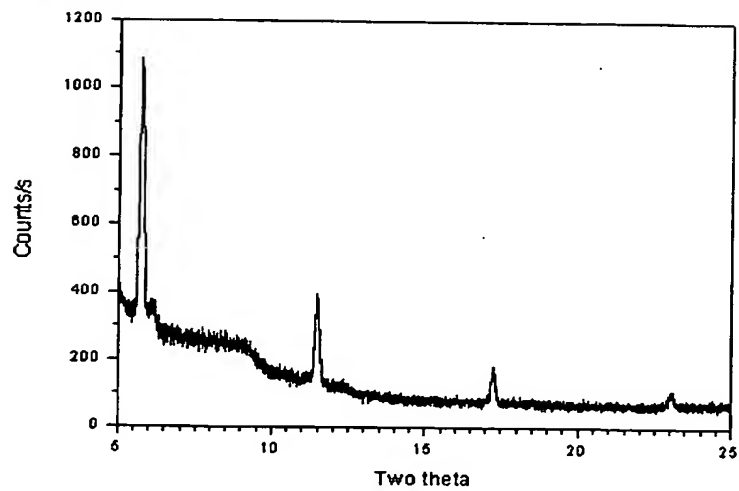
【도 4】



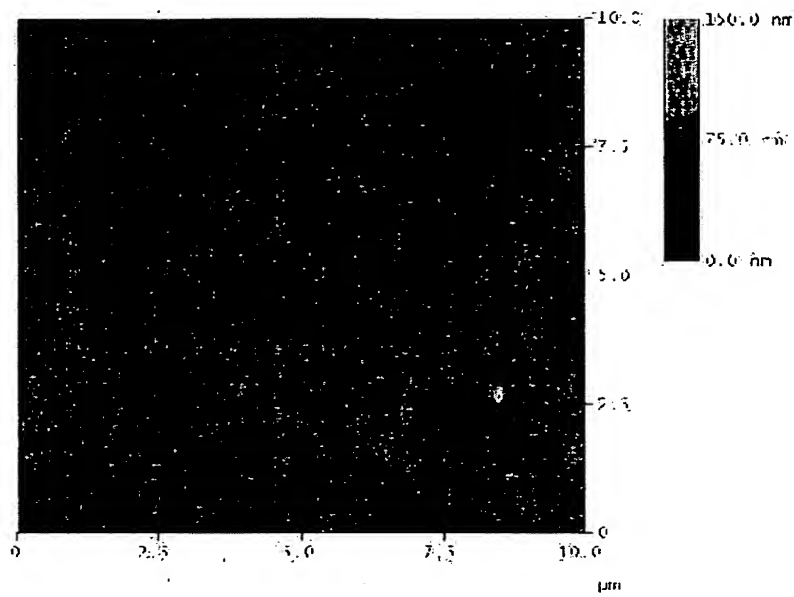
【도 5】



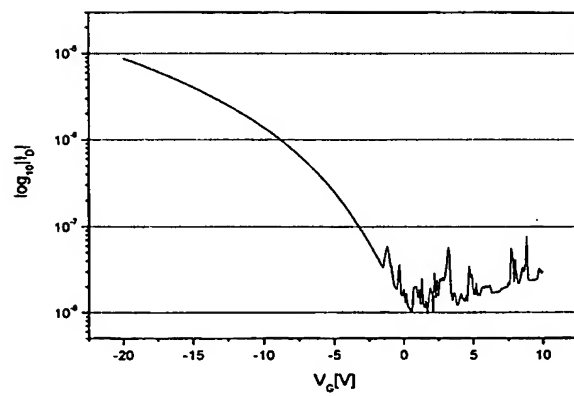
【도 6】



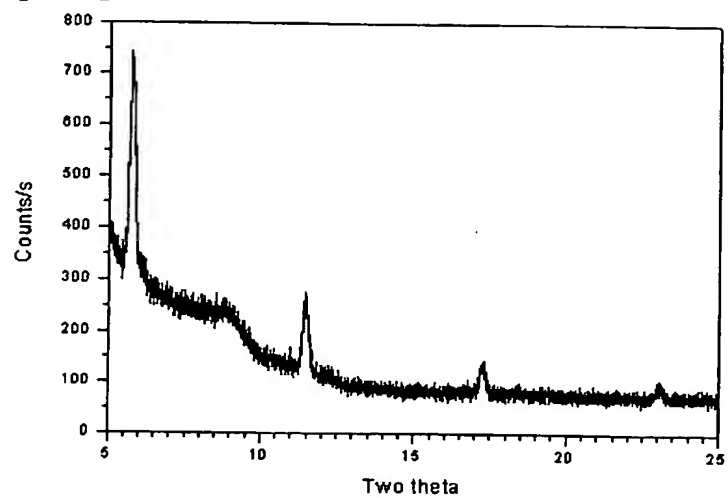
【도 7】



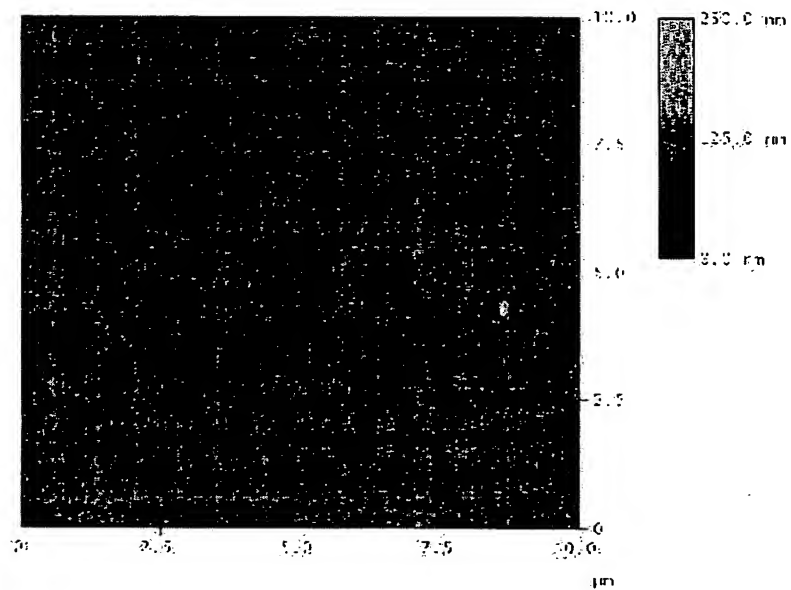
【도 8】



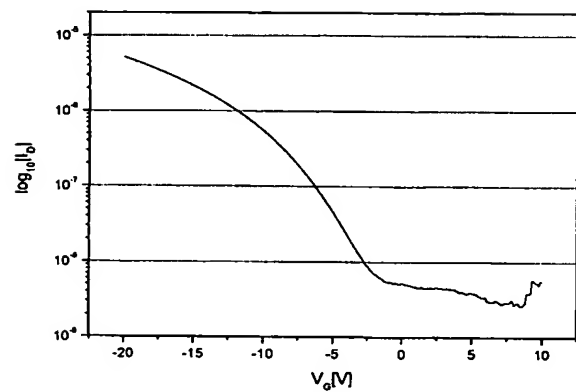
【도 9】



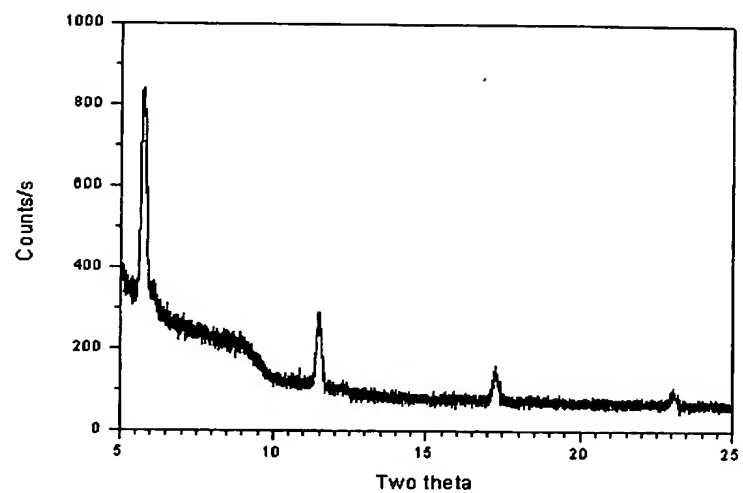
【도 10】



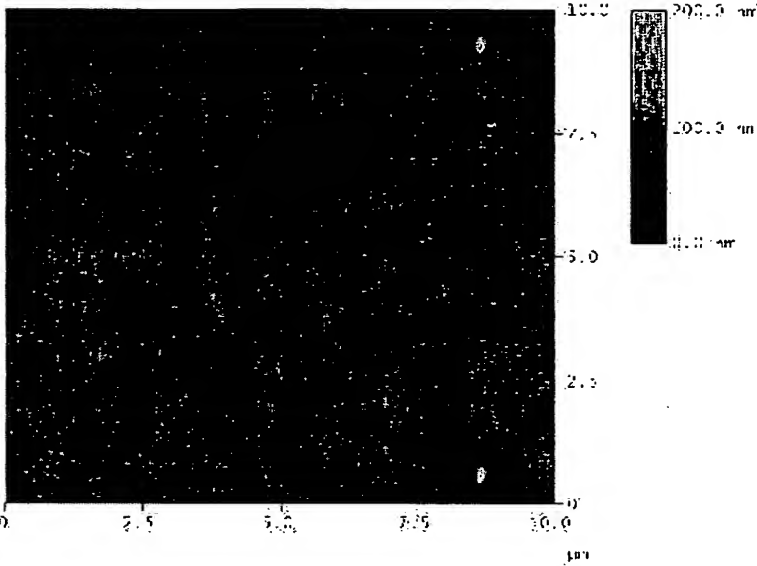
【도 11】



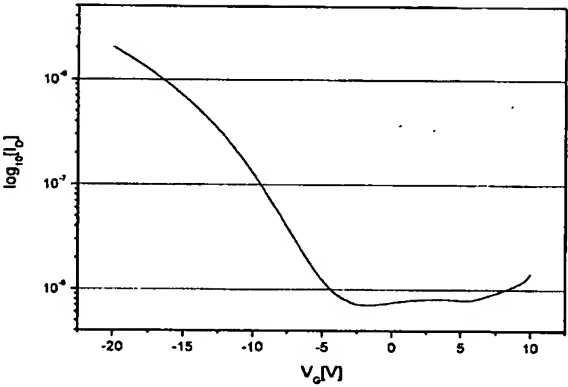
【도 12】



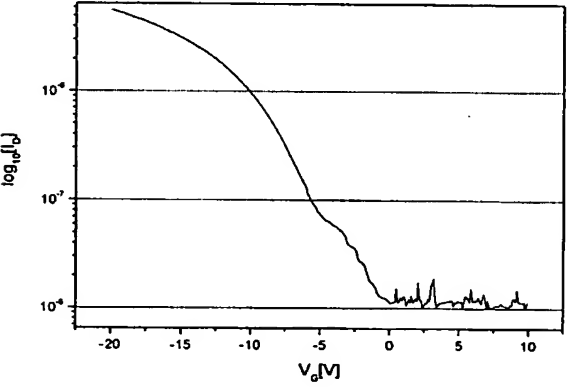
【도 13】



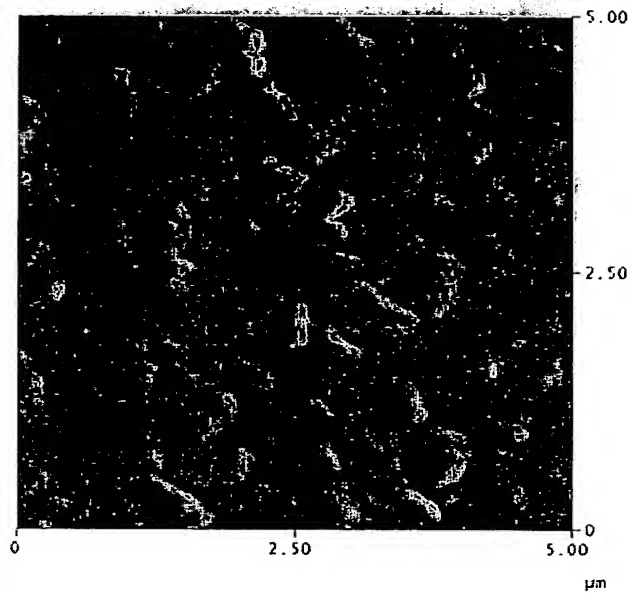
【도 14】



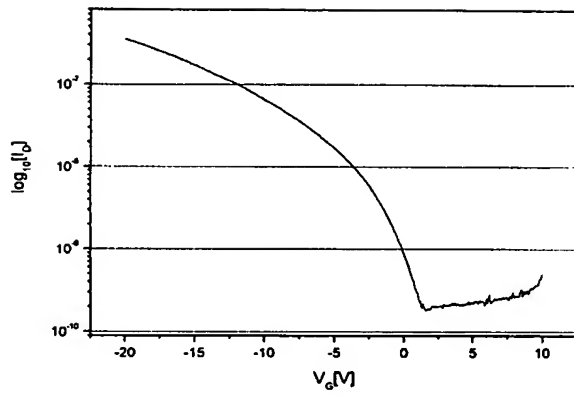
【도 15】



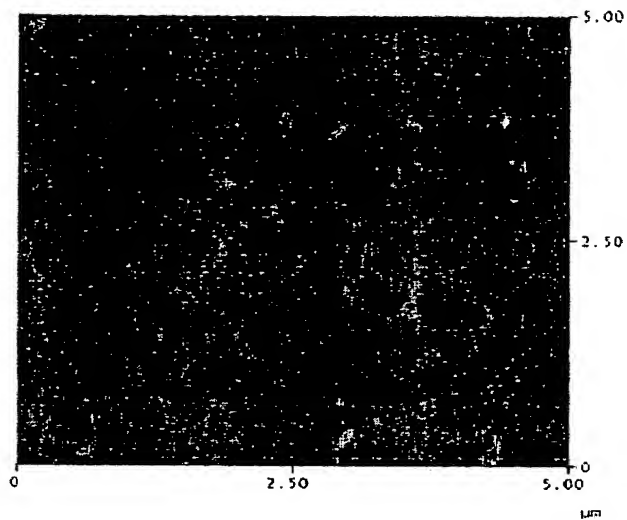
【도 16】



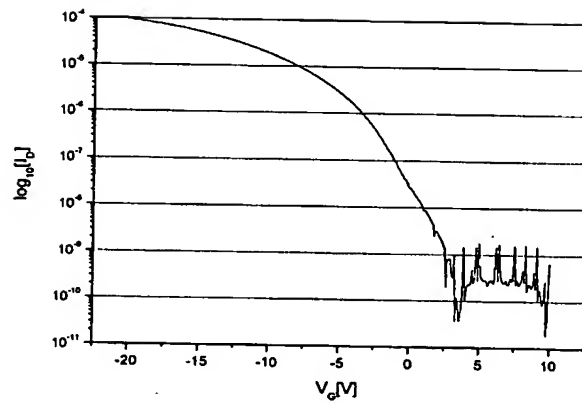
【도 17】



【도 18】



【도 19】



【도 20】

